

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-165074

(43)Date of publication of application : 17.07.1991

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

C30B 29/04

(21)Application number : 01-305469

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.11.1989

(72)Inventor : KATSUMATA SATOSHI  
HAYASHI NARIYUKI

## (54) MANUFACTURE OF LIGHT-EMITTING DEVICE OF DIAMOND

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high-brightness, blue light-emitting device while increasing the rate of formation of diamond film by preparing gaseous materials of carbon monoxide, hydrogen, and oxygen-containing inorganic gas; and forming diamond on a substrate by vapor-phase synthesis.

CONSTITUTION: Microwave radiation is applied to a mixture of carbon monoxide, hydrogen, and oxygen-containing inorganic gas to provide a plasma to form diamond on a substrate. The substrate may comprise a transparent material such as glass or sapphire; metal such as silicon, manganese, vanadium, thallium, aluminum, or titanium; oxide, nitride or carbide of such metal; or cermet or ceramic of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe, TiC-Ni, TiC-Co, or B<sub>4</sub>C-Fe. The oxygen-containing inorganic gas is carbon dioxide at 0.2-10vol.% of the carbon monoxide, preferably 0.5-5vol.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-165074

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 33/00  
C 30 B 29/04

識別記号

A

庁内整理番号

8934-5F  
7158-4G

⑬ 公開 平成3年(1991)7月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ダイヤモンド発光素子の製造方法

⑯ 特 願 平1-305469

⑰ 出 願 平1(1989)11月24日

⑱ 発 明 者 勝 又 聡 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地 出光石油化学株式会社内

⑲ 発 明 者 林 成 幸 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地 出光石油化学株式会社内

⑳ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 喜平

明 細 書

1. 発明の名称

ダイヤモンド発光素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 原料ガスに一酸化炭素と水素ガス及び含酸素無機ガスを用い、気相合成法によって、基体上にダイヤモンドを生成して発光素子を製造することを特徴としたダイヤモンド発光素子の製造方法。

(2) 上記原料ガス中における含酸素無機ガスを二酸化炭素とするとともに、この二酸化炭素を一酸化炭素に対して 0.2~10Vol% の含有率としたことを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド発光素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、発光層にダイヤモンドを用いた発光デバイス、すなわちダイヤモンド発光素子の製造方法に関し、特に高輝度の青色発光を可能としたダイヤモンド発光素子の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、カラー発光をともなう発光デバイスとして、ダイヤモンド発光素子が注目されている。特に、従来の発光デバイスではなし得なかった、十分な輝度を有し色相の良い青色発光を行なう発光素子としてダイヤモンド発光素子が期待されている。

従来、ダイヤモンド発光素子に関しては、特開昭 63-246885号、特開平1-102893号あるいは1989年秋期応用物理学会等でその研究成果が報告開示されている。

このうち、特開昭 63-246885号公報には、窒素濃度の高い合金溶媒を用い、かつ該溶媒中にほう素を均一に添加して、高圧温度法によりダイヤモンド発光素子を合成する技術が記載されている。

また、特開平1-102893号公報には、発光層をダイヤモンド薄膜で形成し、かつこの発光層を絶縁層で挟んだ構成の発光デバイスが記載されている。

さらに、1989年秋期応用物理学会では、水素ガスに 5Vol% の一酸化炭素を含有させた原料ガスを用いてダイヤモンド発光素子を製造する技術が発表されている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

上述した従来の技術のうち、特開昭63-246885号のものは、高圧温度差法のため、製造方法を実用化するのが困難であり、また、基板上にダイヤモンド薄膜を生成させることができなかった。

また、特開平1-102893号のものは、実用化の可能性は高いものの、成膜速度のスピードアップ化及び発光輝度を高める観点からすると、さらに研究の余地があった。

一方、1989年秋期応用物理学会で発表されたものは、ダイヤモンド発光素子の青色系発光強度が十分でなかった。すなわち、ダイヤモンドの場合、発光輝度の高い結晶面は(100)面であることが知られており、高輝度の発光をもたらす素子とするには、発光面を(100)面とする必要がある。しかし、数μmのダイヤモンド結晶粒子が集まっ

明を完成するに至った。

すなわち、本発明のダイヤモンド発光素子の製造方法は、原料ガスに一酸化炭素と水素ガス及び含酸素無機ガスを用い、気相合成法によって、基体上にダイヤモンドを生成して発光素子を製造するようにしてあり、好ましくは、上記原料ガス中における含酸素無機ガスを二酸化炭素とし、かつこの二酸化炭素を一酸化炭素に対して 0.2~10 Vol% の含有率としてある。

#### 【作用】

上記発明の製造方法によれば、発光素子という観点からの高品質なダイヤモンドが得られることにより、高輝度青色発光素子を得ることができ、また、ダイヤモンドの成膜速度を速くすることができる。

#### 【実施例】

以下、本発明ダイヤモンド発光素子の製造方法を具体的に説明する。

本発明のダイヤモンド発光素子の製造方法としては、気相法により結晶性ダイヤモンドを形成す

て膜を構成するダイヤモンド薄膜において、結晶粒子を(100)面に配向するには、ダイヤモンド合成時における原料ガス中のメタン等の炭化水素ガス濃度を高くしなければならないが、単に炭化水素ガス濃度を高くしただけでは、ダイヤモンド結晶粒子の結晶性が悪くなり、発光輝度の点で不利になるという問題があった。

本発明は上記の事情にかんがみてなされたもので、高輝度の発光を可能とするダイヤモンド発光素子を得られるようにするとともに、均一のダイヤモンド薄膜を速く生成させることのできるダイヤモンド発光素子の製造方法の提供を目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、一酸化炭素と水素ガスからなる原料ガスを用いてダイヤモンド薄膜を生成する際に、微量の二酸化炭素を添加すると、高輝度の青色発光を行なうダイヤモンド発光素子を、速い成膜速度で安定して得られることを見出し、本発

明の方法であれば、特に制限はなく、例えば直流または交流アーク放電によりプラズマ分解する方法、高周波誘電放電によりプラズマ分解する方法、マイクロ波放電によりプラズマ分解する方法（有磁場—CVD法、ECR法を含む。）、光エネルギーにより分解する方法あるいはプラズマ分解をイオン室またはイオン銃で行なわせ、電界によりイオンを引き出すイオンビーム法、熱フィラメントによる加熱により熱分解する熱分解法（EACVD法を含む。）、さらに熱拡散法、スパッタリング法などのいずれをも採用することができる。

特に、一酸化炭素ガスと水素ガス及び含酸素無機ガスとの混合ガスにマイクロ波を照射し、プラズマを形成させることにより活性化された該混合ガスを、基体に接触させてダイヤモンドを生成させるマイクロ波プラズマCVD法、あるいは、この際、マイクロ波を該基体に対して複数の方向から導入するマイクロ波プラズマCVD法、また発

数微界において生じるマイクロ波吸収帯域に、広範囲にわたって高密度安定化プラズマを発生せしめ、基体上にダイヤモンドを気相成長させる有磁場CVD法などが好ましい。

この場合基体としては、一般的には、ガラス、サファイア等の透明基体あるいはシリコン、マンガ、バナジウム、タリウム、アルミニウム、チタン、タングステン、モリブデン、ゲルマニウム及びクロムなどの金属、これら金属の酸化物、窒化物及び炭化物、 $Al_2O_3$ -Fe系、TiC-Ni系、TiC-Co系及びBaC-Fe系等のサーメットならびに各種セラミックス等を用いることができる。透明基体を用いる場合には、可視領域での透明度がよく、かつ表面平滑性に優れたものを用いることが好ましい。

これら基体表面を、粉末状のダイヤモンド、炭化シリコン、窒化ほう素など  $100\mu m$  以下の粒径の分散液を用いて超音波処理を行ない傷付け処理を行なうと、基体上に膜状のダイヤモンドが生成する。また、基体表面を鏡面仕上しておく、こ

めには、一酸化炭素と水素ガスからなる原料ガスにおいて、通常、グラファイトが析出する基体温度、濃度条件中（圧力一定）に微量の二酸化炭素を添加するとよい。したがって、第1図に示すデータに基づき一酸化炭素ガスと水素ガスの比率に応じ、

$$\text{基体温度} \geq [1000 - (CO\%) \times 1.3] \text{ (°C)}$$

の式により基体温度を選択することができる。

原料ガスとしては、一酸化炭素ガスと含酸素無機ガスを含有する水素ガスを用いる。この場合、一酸化炭素と水素ガスの比率は、2:98～98:2 Vol%、好ましくは 5:95～80:20 Vol% とする。一酸化炭素ガスの比率がこれ以上高くなるとグラファイト成分が析出するようになり、低くなると成膜速度が低下し実用的でなくなる。

また、一酸化炭素ガスと水素ガスに添加する含酸素無機ガスとしては、二酸化炭素、酸素、水、過酸化水素、二酸化窒素、酸化窒素、酸化二窒素等を用いる。これらのうち、ダイヤモンド合成時の条件調節の容易さからすると二酸化炭素を

の基体上には粒状のダイヤモンドが生成する。

そして、ダイヤモンド合成時における基体の表面温度は、前記原料ガスの供給手段によって異なるので、一概に決定することはできないが、通常、800～1200℃、好ましくは 800～1100℃である。

前記の温度が、800℃より低いと、ダイヤモンド層の生成速度が遅くなったり、グラファイトの非ダイヤモンド成分の含有や結晶性の低下など生成物の純度、均質性が失われたりする。一方、1200℃より高くしても、それに見合った効果は得られず、ダイヤモンドが生成されなかったり、エネルギー効率の点でも不利になる。

次に、一酸化炭素と水素ガスの比率、基体の温度等は、結晶性に優れたかつ高輝度発光を得られる条件であれば、特に制限されるものではない。例えば、二酸化炭素等の含酸素無機ガスを添加しなくても、ダイヤモンド薄膜が十分形成される条件下において含酸素無機ガスを添加してもよい。

しかし、ダイヤモンドの成長速度を速くするた

用いることが好ましい。

この含酸素無機ガスの添加量は、用いるガスの種類によって異なるが、二酸化炭素ガスを用いる場合には一酸化炭素ガスに対して 0.2～10 Vol%、好ましくは 0.5～5 Vol% とする。二酸化炭素ガスの比率をこれ以上高くするとエッチング反応が優先するようになり、低くすると添加効果がなくなり、目的とする高輝度発光が得られない。

反応時間は、前記原料ガスの濃度、基体の種類、基体の表面の温度、反応圧力、必要とするダイヤモンド薄膜の厚さなどにより相違するので、これらに応じて適宜決定する。

ダイヤモンドの膜厚は  $0.1 \sim 100 \mu m$ 、好ましくは  $0.2 \sim 30 \mu m$  とする。膜厚がこれ以上薄い場合は、全体を覆った膜とならず、逆にこれ以上厚い場合は割離が生じやすくなる。

なお、本発明におけるダイヤモンド発光素子は、膜状のみでなく、粒状であってもよい。

ダイヤモンド薄膜からなる発光面は、通常、絶

基板であるが、発光素子の種類あるいはダイオード等にする場合には、発光体をn型またはp型にドーピングする必要が生じることもある。この場合ドーピングに用いる不純物としては、例えば、B、Al、Ga、In及びTl等の周期表第Ⅲb族元素の単体並びにその化合物や、N、P、Sb、Bi等の周期表第Ⅴb族元素の単体並びにその化合物を挙げることができる。ダイヤモンド薄膜は、例えば、ほう素を添加するとp型半導体としての性質を生じ、リンを添加するとn型半導体としての性質を生じる。

前記原料ガスにおける前記第Ⅲb族元素の単体並びにその化合物及び、第Ⅴb族元素の単体並びにその化合物の少なくとも一種（以下、これをドーパント元素と称することがある。）の含有割合は、前記ドーパント元素と前記一酸化炭素との割合〔（ドーパント元素）／（一酸化炭素）モル比〕で、通常、 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2}$ である。

なお、ドーパントの種類によっては、青色以外

の発光となる場合がある。例えば、ホロンをドーピングすると510nm付近にピークが出現し、藍色発光となる。

このようにしてダイヤモンド発光素子を製造すると、高輝度青色発光が可能となる。

#### 【実施例と比較例】

##### 実施例1～6、比較例1

基板温度及び一酸化炭素に対する二酸化炭素の比率を表1に示すようにしたほかは、次の条件によってダイヤモンド発光素子を製造した。

#### <条件>

原料ガス： CO 120SCCM  
H<sub>2</sub> 80SCCM

基板：シリコン基板

反応圧力：40Torr

反応時間：3時間

合成法：マイクロプラズマ CVD法  
（マイクロ波周波数 2.45GHz；出力は  
基板温度が一定になるように調整）

##### 比較例2（1988年秋期応用物理学会発表分）

原料ガスとして、CO 55SCCM、H<sub>2</sub> 95SCCMを用いた

以外は上記と同じ条件でダイヤモンドを得た。

#### <結果>

この結果、SEM（走査形電子顕微鏡）で自形面の観察を行なったところ、実施例1～6のものには自形面のはっきりした結晶が見られた。

また、SEMと分光器でカソードルミネッセンススペクトルの測定を行なったところ照射電子線の加速電圧10kv、電子線プローブの電流密度が20μA/mm<sup>2</sup>の条件で、波長300～800nmの分光を得た。そして、420nmの比較例2に対する強度比は表1に示す通りであった。

表1

	基板温度℃	CO <sub>2</sub> /CO(Vol%)	* 強度比 420nm/480nm
実施例1	1000	1.2	2.0
実施例2	1000	1.5	5.8
実施例3	1000	2.1	9.4
実施例4	1000	2.7	5.3
実施例5	950	1.5	3.1
実施例6	950	1.2	1.4
比較例1	1000	0	結晶性不良
比較例2	900	0	1.0

\* 比較例2を1として算出する。

## 【発明の効果】

以上のように、本発明のダイヤモンド発光素子の製造方法によれば、高輝度の青色発光を行なうダイヤモンド発光素子を製造することができる。また、ダイヤモンドの成膜を高速度で行なうことができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はグラファイト生成条件図を示す。

出願人 出光石油化学株式会社  
代理人 弁理士 渡辺 喜平

第1図

